ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФЕЛИНОВОЙ СОДЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОВАКУУМНОГО СТЕКЛА

Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова

Томский политехнический университет
E-mail: kazmina@tpu.ru

Представлены результаты комплексного анализа свойств кальцинированной соды и соды из нефелинового сырья, а также рассмотрены технологические особенности приготовления стекольной шихты на ее основе. Установлено, что применение компактированного сырьевого концентрата является эффективным способом введения соды из нефелинового сырья в состав шихты с целью повышения ее качества.

Вопросы расширения сырьевой базы стекольной промышленности за счет использования отходов других производств остаются актуальными до настоящего времени. С одной стороны, такое решение проблемы позволяет утилизировать отходы, отрицательно влияющие на окружающую среду, с другой – экономить дефицитное дорогостоящее синтетическое сырье. В последнее время появился ряд публикаций об использовании в стекольном производстве соды, получаемой при переработке нефелинового сиенита на ОАО "Ачинском глиноземном комбинате" (АГК) [1–3]. Относительно низкая стоимость нефелиновой соды по сравнению с синтетической содой, а также возможность сокращения транспортных расходов, в случае использования ее предприятиями Западно-Сибирского региона, объясняют повышенный интерес к данному виду щелочесодержащего сырья.

Однако при замене синтетической кальцинированной соды ($С_с$) (г. Стерлитамак) на нефелиновую соду ($С_н$) (г. Ачинск) в составе стекольной шихты для производства электровакуумного стекла на Томском электроламповом заводе (ТЭЛЗ), возникли определенные трудности, связанные с потерями шихты и нарушением ее химической однородности. При этом, в 3...3,5 раза увеличилась доля шихты низкого качества и снизилась однородность стекломассы (табл. 1).

В данной работе приводятся результаты комплексных исследований свойств соды из нефелинового сырья АГК с целью получения шихты высокого качества.

Таблица 1. *Категория шихт с использованием различных щелочесодержащих компонентов шихты*

Вид соды	Суммарная доля шихты различной категории, %			Однородность стекломассы, нм
	I–III	IV–V	Некондиция	
Кальцинированная	88,2	11,5	0,3	150
Нефелиновая	55,9	43,08	1,02	200

По содержанию в стекольной шихте сода обычно занимает второе место после кварцевого песка. В связи с этим в стекловарении предъявляются жесткие требования к ее химическому и гранулометрическому составам.

Таблица 2. *Химический состав щелочесодержащих компонентов шихты*

Вид соды	Содержание вещества, % мас.					
	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	Fe_2O_3	н.о.	$\Delta m_{пр.}$
Синтетическая (г. Стерлитамак)	99,16	0,37	0,02	0,003	0,03	0,417
Нефелиновая (г. Ачинск)	98,1...98,5	K_2CO_3 0,5...1,1	K_2SO_4 0,3...0,7	0,01	0,05	0,1...1,0
Из нефелинового сырья ГОСТ 10689-75	87,0...96,5	K_2CO_3 2,3...6,5	K_2SO_4 1,2...6,5	0,005...0,02	0,1...0,2	0,5–1,0

По химическому составу (табл. 2) сода АГК в целом соответствует требованиям ГОСТ 10689-75 на соду из нефелинового сырья. Основное отличие от соды синтетической связано с присутствием солей калия, которые являются источниками оксида калия в стекле. На ТЭЛЗ для введения в состав электровакуумного стекла оксида калия применяют сравнительно дорогостоящий технический поташ, расходы которого могут быть сокращены в случае использования нефелиновой соды.

Известно, что карбонаты и сульфаты щелочных металлов способны образовывать термически неустойчивые кристаллогидраты различной степени водности. Поэтому при решении вопросов, связанных с заменой щелочесодержащих компонентов в составе стекольных шихт, следует уделять внимание изучению их фазового состава.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что дифрактограмма нефелиновой соды содержит максимумы отражения, соответствующие безводному Na_2CO_3 (d=2,962; 2,545; 2,366 Å), двойной соли $KNaCO_3$ (d=3,07; 2,72; 2,24; 2,21 Å), а также кристаллогидратам $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (d=2,761; 2,668; 2,386 Å) и $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ (d=2,783; 2,767; 2,742 Å). В то время, как на дифратограмме синтетической кальцинированной соды главным образом присутствуют максимумы отражения, соответствующие карбонату натрия и его моногидрату.

Увлажнение стекольной шихты на стадии ее приготовления, сопровождается процессами растворения и кристаллизации химически активных компонентов и, прежде всего, кальцинированной соды. Химическую активность соды оценивали по теплоте растворения, определение которой осуществляли на учебно-лабораторном комплексе "Химия". Для расчета теплоты растворения Q использовали уравнение теплового баланса.

Расчеты показали, что значение теплоты растворения нефелиновой соды составляет 817,39 Дж, а соды синтетической – 808,68 Дж.

Относительно высокая химическая активность нефелиновой соды подтверждается результатами термогравиметрического анализа, согласно которых потери ее массы при нагревании до 700 °С приблизительно в 1,3 раза выше, чем у синтетической (рис. 1).

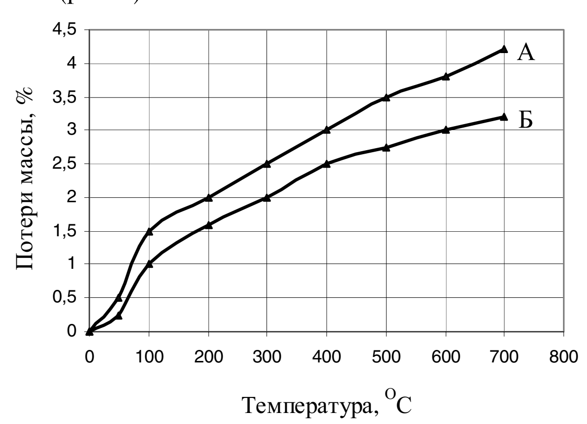


Рис. 1. *Термогравиметрические кривые: А) нефелиновой и Б) синтетической соды*

Согласно требованиям ГОСТ 3578-73 порошкообразная сода должна проходить без остатка через сито с размером отверстий 1,2 мм. Как показали результаты ситового анализа, нефелиновая сода является сравнительно тонкодисперсным материалом – до 50 % состоящим из частиц размером менее 0,2 мм, в то время как содержание данной фракции в синтетической соде не превышает 20 % (рис. 2).

Физико-механические характеристики соды представлены в табл. 3. Как видно, нефелиновая сода имеет сравнительно высокие значения гигроскопичности (84 %), удельной поверхности (4499 см^2/г) и насыпной плотности (0,92 г/см^3).

Установленные различия химического, фазового, гранулометрического составов, а также различная химическая активность соды по отношению к воде, очевидно, будут оказывать влияние на свойства и технологию подготовки стекольной шихты.

Важным этапом в технологии приготовления стекольной шихты является очередность подачи сырьевых материалов в смеситель. По мнению авторов [5] нефелиновую соду следует подавать в смеситель в последнюю очередь, при этом изменение

Таблица 3. *Физические свойства щелочесодержащих компонентов шихты*

Вид соды	Плотность, г/см^3		Удельная поверхность, см^2/г	Гигроскопичность, %
	насыпная	пикнометрическая		
Кальцинированная	0,66	2,83	2874	54
Нефелиновая	0,92	2,38	4499	84

схемы подготовки и увлажнения шихты позволяет повысить выход качественной шихты первой и второй категории на 10...20 %. Применение данной циклограммы на ТЭЛЗ позволило снизить потери шихты, связанные с ее налипанием на рабочие поверхности смесителя. Однако химическая однородность шихты, которая оценивается по отклонениям в содержании Na_2CO_3, составила ± 2 %, в то время как согласно требованиям отраслевых стандартов она не должна превышать 1 %.

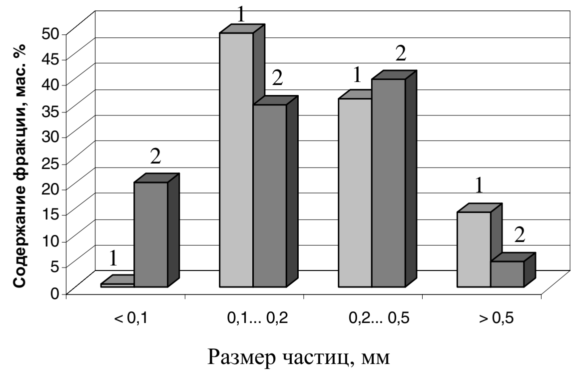


Рис. 2. *Гранулометрический состав соды: 1) нефелиновой; 2) синтетической*

В данной работе для улучшения качества шихты предлагается использовать нефелиновую соду в виде компактированного сырьевого концентрата.

Для получения сырьевого концентрата готовили шихту, представляющую собой смесь песка и соды, увлажнение которой осуществляли водой и раствором поташа в количестве 5...7 мас. %. Компактирование шихты проводили на валковом прессе полупромышленного типа, расстояние между валками в зоне прессования – 2 мм. Выход компактированного сырьевого концентрата в виде плиток неправильной формы, толщиной 2 мм составил 80...85 %, остальное – просыпь в виде крупки и отдельных зерен песка.

Результаты опытов показали, что образцы, полученные с использованием для увлажнения раствора поташа, имели механическую прочность в 3...5 раз превышающую прочность образцов, полученных из смеси увлажненной водой. Количество просыпи при этом не превышало 10 %.

Компактированную шихту измельчали с целью получения крупки размером не более 0,6 мм. Химическая однородность компактированного сырьевого концентрата составила ±0,5 %.

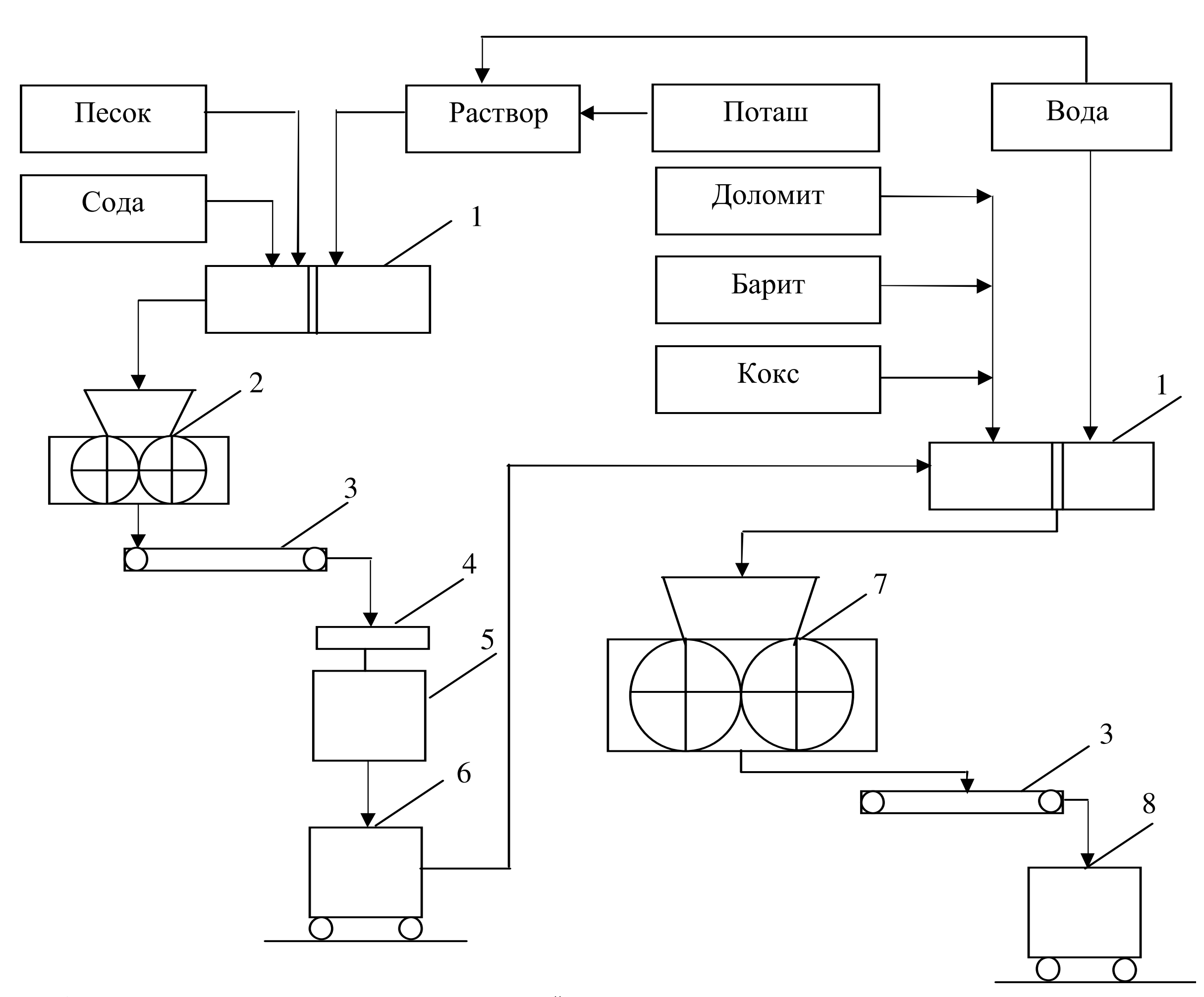


Рис. 3. *Технологическая схема приготовления стекольной шихты с использованием компактированного сырьевого концентрата: 1) смеситель; 2) валки; 3) транспортер; 4) классификатор; 5) дробилка; 6) бункер запаса; 7) валковый пресс; 8) кюбель*

С учетом полученных данных, внесены изменения в существующую технологию приготовления стекольной шихты на ТЭЛЗ (рис. 3), согласно которой песок, сода и поташ вводятся в состав стекольной шихты в виде компактированного сырьевого концентрата. Для получения концентратов смесь песка и соды увлажняется раствором поташа и перемешивается в смесителе в течение 1...2 мин. Полученная рабочая смесь компактируется на валках, по транспортеру подается в классификатор, затем в щековую дробилку и в бункер запаса.

Схема приготовления шихты для производства электровакуумного стекла включает подачу дозированных компонентов шихты и воды в смеситель с последующим добавлением компактированного сырьевого концентрата. Далее перемешанная шихта направляется в бункер валкового пресса, компактируется и поступает в бункер запаса готовой шихты.

Использование данной схемы позволяет уменьшить гигроскопичность соды, пыление и расслоение шихты, повысить ее химическую однородность, а также создает благоприятные условия для хранения нефелиновой соды в виде компактированного сырьевого концентрата.

Таким образом, применение компактированного сырьевого концентрата является эффективным способом введения нефелиновой соды в состав шихты электровакуумного стекла с целью повышения ее качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полкан Г.А. и др. Особенности процессов приготовления шихты и стекловарения при использовании разных видов соды в производстве листового стекла // Стекло и керамика. – 2003. – № 5. – С. 14–16.
2. Фотеева Т.Б., Шеломенцева В.Ф., Соснин В.А. Опытно-промышленное испытание технической кальцинированной соды из нефелинового сырья улучшенного качества // Стекло и керамика. – 2003. – № 4. – С. 15–16.
3. Левитин Л.Я., Попов О.Н., Токарев В.Д. Использование в стекловарении соды, полученной гидрохимическим методом из нефелинового сырья // Стекло и керамика. – 2003. – № 3. – С. 3–6
4. Ефременков В.В., Чалов В.П. Оптимизация процесса приготовления стекольной шихты // Стекло и керамика. – 2000. – № 2. – С. 3–4.
5. Кондрашов В.И. и др. Опыт замены щелочесодержащего компонента стекольной шихты // Стекло и керамика. – 1999. – № 4. – С. 3–4.
6. Полкан Г.А. и др. Кальцинированная сода из нефелинового сырья – сырье для стекольной промышленности // Стекло и керамика. – 2003. – № 7. – С. 13–16.

УДК 631.893.002.237:553.973